

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ

Болячкин А.С.

Руководитель – проф., д.ф.-м.н. Карькина Л.Е.

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

anton.bolyachkin@mail.ru

В последние годы растет интерес к изучению систем нанометрового масштаба, так как они обладают комплексом уникальных прочностных, пластических и др. свойств. Эти материалы находят в настоящее время широкое практическое применение, однако многие из удивительных свойств наночастиц не нашли в полном объеме своего объяснения. Причиной существования особых структурных состояний нанокластеров является существенная доля поверхностных атомов по отношению к полному числу атомов кластера. В результате реализуются структурные состояния, которые не характерны для массивного тела. В [1] показано, что для кластеров с числом атомов $N = 55$ основное состояние соответствует структуре икосаэдра (рис. 1,а). Учет химического взаимодействия показывает [2], что для Al_{55} икосаэдрическая и политетраэдрическая (рис. 1,б) конфигурации очень мало различаются по энергии. Еще одной важной особенностью таких систем является их высокая лабильность. В частности, этим объясняется явление динамического сосуществования фаз вблизи температуры плавления. Наличие многих локальных минимумов и относительно небольшие потенциальные барьеры между ними приводят к тому, что различные морфологические типы кластеров могут быть реализованы в зависимости от траектории нагрева и охлаждения. Существенное влияние на структуру может оказывать также наличие точечных дефектов, таких как вакансии, собственные и примесные межузельные атомы.

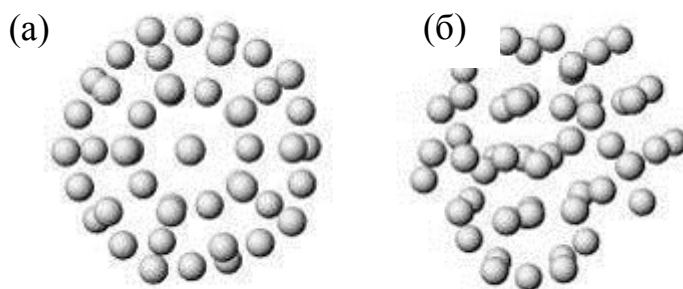


Рисунок 1. Структура икосаэдра Ni_{55} (а) и политетраэдра Al_{55} (б)

Структура нанокластеров с точечными дефектами изучалась методом молекулярной динамики МД при конечных температурах. Для расчетов методом МД был использован стандартный пакет программы

XMD (v2.5.22) [3]. Нагрев кластеров проводился путем ступенчатого изменения температуры с шагом 20 градусов. Выдержка при заданной температуре составляла $\sim 2 \cdot 10^5$ шагов МД или 200пс (один шаг равен ~ 1 фс). В начальной конфигурации атомы занимали все координационные сферы вокруг фиксированного атома в соответствии с позициями ГЦК решетки (рис. 2,а). На рис. 2а, б выделена кристаллографически эквивалентная часть плоскости (001) кластера, в каждой атомной позиции которой помещалась вакансия. Изучалось также влияние пары Френкеля, расположенной в центре частицы, расстояние между вакансией и межузельным атомом составляло 1,5 параметра решетки.

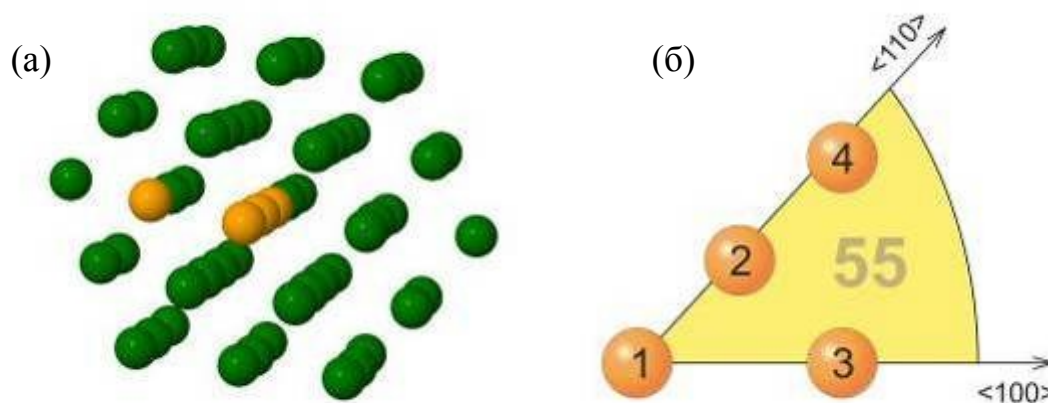


Рисунок 2. Начальная конфигурация кластера с числом атомов $N = 55$ (а), выделен атомный слой (б) с различным положением вакансий

На рис. 3,а...б представлены калориметрические кривые (изменение потенциальной энергии, приходящейся на один атом, в зависимости от температуры) для кластеров Ni_{55} и Al_{55} . В конфигурации без дефектов (кривая 1) при небольшом нагреве (до $T = 50$ К) энергия скачком понижается (отрезок ab на рис. 3), происходит перестройка ГЦК решетки в икосаэдрон (рис. 1,а). Икосаэдрическая конфигурация сохраняется вплоть до температуры плавления (отрезок bf на рис. 3,а, б), которая составляет величину порядка 0,7 от температуры плавления массивного материала (понижение температуры плавления при уменьшении размера кластера является характерной особенностью для всех металлов). При температуре T_m потенциальная энергия возрастает скачком, что свидетельствует о протекании фазового перехода 1-го рода.

Для кластеров с вакансией в центре частицы (позиция 1 на рис. 2,б) перестройка ГЦК решетки в икосаэдр происходит также при $T = 50$ К (кривая 2 на рис. 3,а...б). Радиальная симметрия решетки частицы при таком положении вакансии сохраняется, а в перестройке участвуют только некоторые из атомов, занимающих координационные сферы вблизи центрального атома. Впервые показано, что конфигурация с вакансией в центре является устойчивой вплоть до температуры плавления.

Устойчивости такой конфигурации способствует релаксация внутренних напряжений, существующих в икосаэдрической конфигурации.

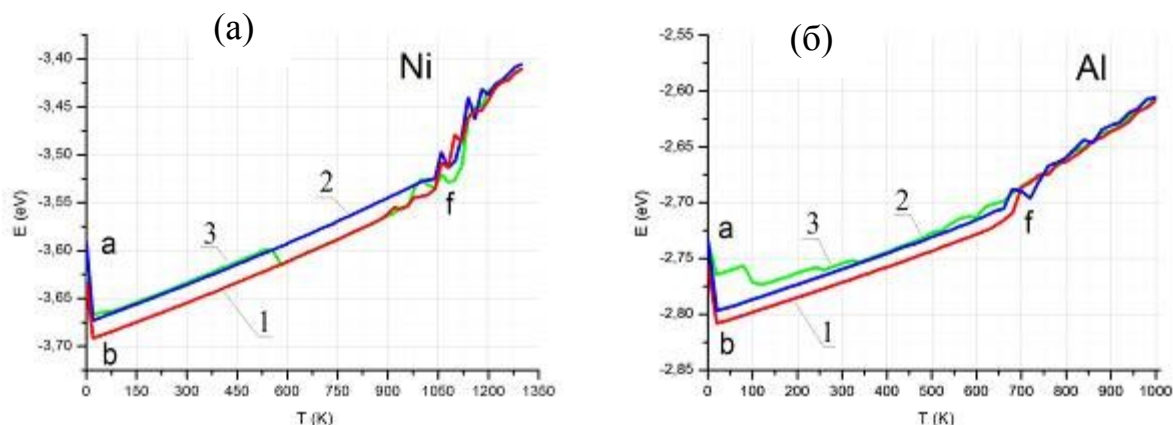


Рисунок 3. Калориметрические кривые Ni_{55} (а) и Al_{55} (б):
 кривая 1 – без вакансий; 2 – с вакансией в центре кристаллита;
 3 – с парой Френкеля

Миграция вакансии из положения 2 в позицию 4 (рис. 2,б) вдоль плотноупакованного направления происходит достаточно легко. В кластере Ni_{55} миграция наблюдается уже при $T = 0$ К в ГЦК структуре, в Al_{55} – при 240 К в конфигурации икосаэдра, в которой направление $\langle 110 \rangle$ переходит в ось симметрии 5-го порядка. Атомный порядок вдоль этой оси не значительно изменяется в процессе структурной перестройки.

Значительно более сложно обстоит ситуация с миграцией вакансии из положения 3. Атомы в ближайшем окружении вакансии испытывают значительные смещения в процессе структурной перестройки, поэтому формируется структура сильно искаженного икосаэдра. Такая структура релаксирует к правильной конфигурации икосаэдрона в несколько стадий и завершается только при достаточно высокой температуре.

Для кластера с парой Френкеля калориметрические кривые и характер структурных перестроек при нагреве существенно различаются (кривые 3 на рис. 3) для Ni_{55} и Al_{55} . Для кластера Ni_{55} в процессе образования икосаэдра пара Френкеля рекомбинирует и образуется правильный икосаэдрон. Для кластера Al_{55} потеря центральной симметрии при введении данного дефекта приводит к образованию политетраэдрической конфигурации (рис. 1,б) при нагреве до $T = 320$ К, которая сохраняется вплоть до температуры плавления.

1. S.Sugano, H.Koizumi. Microcluster // Physics. 1998. Springer-Verlag. Berlin. P. 236-370.

2. Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. ФММ. 2003. Т.96. №2. С.19-29.

3. Center for Materials Simulation.
www.ims.uconn.edu/centers/simul/